

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : C08F 8/34	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 85/ 01293 (43) Date de publication internationale: 28 mars 1985 (28.03.85)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR84/00202 (22) Date de dépôt international: 18 septembre 1984 (18.09.84) (31) Numéros des demandes prioritaires: 83/14940 84/10254 (32) Dates de priorité: 20 septembre 1983 (20.09.83) 28 juin 1984 (28.06.84) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour Aquitaine - Cédex No. 4, F-92080 Paris La Défense (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : ARMAND, Michel [FR/FR]; Domaine Jean Jaurès - Allée Maurice Ravel, F-38130 Echirolles (FR). FOULETIER, Mireille [FR/FR]; 2, rue Auguste Ravier, F-38100 Grenoble (FR). DEGOTT, Pierre [FR/FR]; 8, route de Lyon, F-38000 Grenoble (FR).		(74) Représentant commun: SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE; Division Propriété Industrielle, Tour Aquitaine - Cédex No. 4, F-92080 Paris La Défense (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), BR, CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), JP, KP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: NEW DERIVATIVES OF POLYCARBONE SULFIDES, PREPARATION AND APPLICATIONS THEREOF, PARTICULARLY IN ELECTROCHEMISTRY (54) Titre: NOUVEAUX DERIVES DE SULFURES DE POLYCARBONE, LEUR PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS, NOTAMMENT EN ELECTROCHIMIE (57) Abstract <p>Derivatives of polycarbon sulfides comprising units $R_x(CS_m)_n$ wherein: R is H, an alkali metal or a transition metal; x is the introduction ratio of R in the carbon-sulfur structure, m is the sulfur substitution ratio and n is the number of units of the polymer chain. The insertion of R is reversible as it may be seen in the sole figure.</p> (57) Abrégé <p>Dérivés de sulfures de polycarbonate comprenant des motifs $R_x(CS_m)_n$ dans lesquels: R représente H, un métal alcalin ou de transition; x le taux d'insertion de R dans la structure carbone-soufre, m le taux de substitution en soufre et n le nombre de motifs de la chaîne polymère. L'insertion de R est réversible, comme le montre la figure unique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

Nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie

5 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie.

On a déjà décrit dans la revue Carbon, volume 19, P. 175 et suivantes, 1981 des complexes superficiels de carbone et de
10 soufre mettant en oeuvre la possibilité de créer des liaisons carbone soufre à la surface du carbone formant ainsi des carbonés soufres superficiels.

Etant donné cependant les températures élevées mises en oeuvre pour leur préparation, de l'ordre de 500 à 800°C, les
15 chaînes de carbone sont réticulées, ce qui diminue le nombre de sites pouvant être sulfurés. A cet égard, l'étude de ces produits confirme que leur teneur en soufre est au maximum de 40 %, donc nettement inférieure à la valeur théorique, entraînant une capacité moindre de ces composés par unité de masse. En outre,
20 la mise en oeuvre de telles températures élevées conduit à des bilans énergétiques défavorables.

Ces matériaux renferment par ailleurs une proportion importante de thiolactones dont la réduction électrochimique est difficilement réversible, ce qui limite les performances des
25 générateurs comportant des électrodes élaborées à partir de ces matériaux tels que les générateurs du type $\text{Li}-(\text{CS}_y)_n$.

L'étude de la sulfuration des chaînes de carbone par les inventeurs les a conduits à constater qu'il est possible de fixer du soufre à des températures nettement inférieures à celles
30 utilisées jusqu'à présent et de développer une famille de sulfures de polycarbonate présentant une nouvelle structure.

L'invention a pour but des dérivés sulfurés qui se présentent sous une forme linéaire et non pas sous la forme de dérivés superficiels.

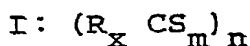
35 Elle a également pour but de fournir un procédé d'obtention de ces dérivés, exploitable industriellement en raison de son coût modéré et de sa mise en oeuvre aisée, à température



plus faible que dans les techniques antérieures.

Elle a également pour but les applications électrochimiques de ces dérivés et, en particulier, leur utilisation pour l'élaboration d'électrodes, notamment pour générateurs électrochimiques primaires ou secondaires.

Les dérivés de l'invention sont caractérisés en ce qu'il s'agit de sulfures de polycarbonate comprenant des motifs de formule :

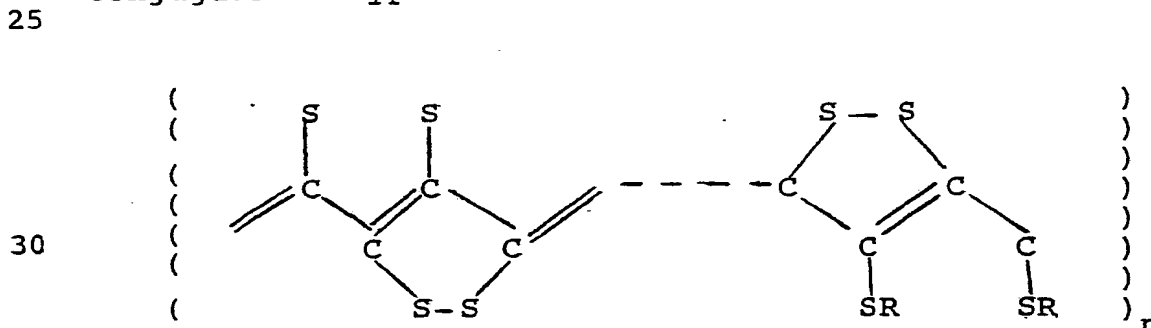


10 dans laquelle :

- R représente H, un métal alcalin, notamment Li, Na, K, un élément de transition tel que Ag, Zn, Cu, Co ou analogue ;
- x correspond au taux d'insertion de R dans la structure carbone-soufre, et présente une valeur de 0 à m/valence du métal (ces valeurs étant incluses) ;
- m représente le taux de substitution en soufre avec $0 < \underline{m} \leq 1$, et
- n représente le nombre de motifs présents dans la chaîne polymère carbonée.

L'étude des dérivés ci-dessus montre qu'ils possèdent en analyse IR, un pic d'absorption vers 1630 cm^{-1} , ce qui correspond à une valeur caractéristique des systèmes conjugués.

Cette observation conduit à proposer une structure
conjuguée de type :



35 Lorsque \underline{x} est différent de 0, les composés de l'invention comprennent l'élément \underline{R} inséré dans la structure ci-dessus qui joue alors le rôle de structure d'accueil.

Des valeurs préférées de \underline{x} sont supérieures à 0,5 et varient jusqu'à la stœchiométrie du produit.



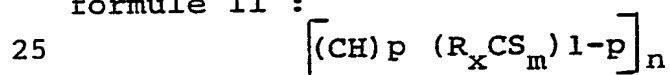
D'une manière avantageuse, cette insertion est réversible et les éléments R insérés peuvent être libérés sans altération sensible de la structure de la chaîne polymère.

Dans une famille préférée de l'invention, les éléments
5 insérés sont constitués par des métaux alcalins, de préférence Li et Na en raison de leur capacité à diffuser rapidement en phase solide et de leur faible masse équivalente.

Dans une autre famille préférée, R représente un métal de transition tel que Ag, Cu, Zn, Co et analogues. D'une
10 manière avantageuse, ces éléments peuvent être en effet retenus dans la structure hôte carbone-soufre des composés de l'invention ce qui permet, par exemple, d'effectuer des récupérations de métaux de transition à partir de solutions diluées, en particulier dans les effluents industriels.

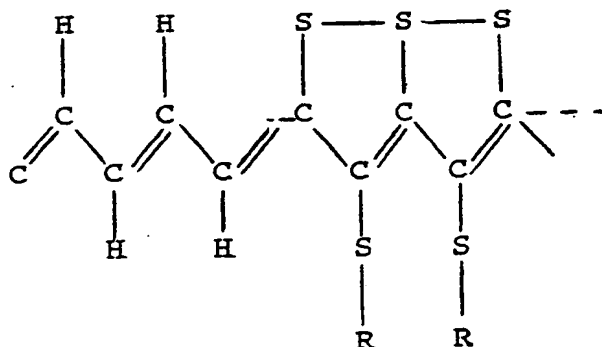
15 L'invention vise également les sulfures de polycarbonate ne comportant pas d'éléments insérés et constituant donc, selon un aspect de grand intérêt, des matériaux de départ pour insérer divers éléments.

Selon une variante de l'invention, les sulfures de
20 polycarbonate contiennent en outre des motifs de polyacétylène et se présentent alors sous la forme d'un copolymère de sulfure de polycarbonate, tel que représenté par la formule I et d'un polyacétylène, ledit copolymère étant représenté par la formule II :



formule dans laquelle R, x, m ont les mêmes significations que dans la formule I ; $0 < p \leq 1$ et n représente le nombre de motifs dans la chaîne.

30 Les nouveaux dérivés selon l'invention peuvent être représentés par la formule développée III suivante :



La formule III montre bien que l'on a un produit du type copolymère.

L'élément inséré R peut être avantageusement un métal alcalin, par exemple le lithium ou le sodium, mais il peut être aussi un élément de transition choisi parmi l'argent, le cuivre, le zinc et le cobalt.

De plus, l'invention vise un procédé de préparation des dérivés de sulfures de polycarbonate définis ci-dessus.

Selon ce procédé, on fait réagir du soufre, ou un dérivé capable de libérer du soufre, avec un polycarbonate réduit.

Il s'agit d'un polycarbonate tel que obtenus après réduction d'un polycarbonate halogéné tel que le polytétrafluoroéthylène ou PTFE sous l'action d'un métal alcalin.

On considère que cette réaction de réduction conduit à un polycarbonate réduit formé de chaînes de carbone linéaire. Ces chaînes comprennent des motifs de structure $-CM_z-$ dans laquelle :

- M représente un métal alcalin , et
- z le taux de l'insertion du métal alcalin sur la chaîne carbonée.

Pour obtenir un taux de substitution élevé en soufre et atteindre, si souhaité, la stoechiométrie limite, on utilise une quantité appropriée de soufre et on effectue avantageusement la réaction d'addition à température élevée, dans des conditions permettant toutefois de ne pas altérer les liaisons carbone-soufre formées et de ne pas entraîner de réticulation des chaînes du polymère de départ. Des températures allant jusqu'à environ 350°C, de préférence de l'ordre de 150 à 200°C conviennent pour réaliser la sulfuration souhaitée.

Selon une disposition préférée de l'invention, la réaction de sulfuration est réalisée en présence d'un catalyseur de sulfuration.

Un taux de substitution plus faible en soufre des chaînes de polycarbonate est obtenu en opérant à des températures inférieures à environ 120°C, éventuellement en l'absence de catalyseur.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on obtient des chaînes de polycarbonate à forte teneur en soufre,



pouvant dépasser 70 % en poids de soufre, en soumettant le polymère réduit tout d'abord à une étape de réoxydation sous l'action d'une quantité de soufre inférieure à la stœchiométrie en opérant à une température voisine de l'ambiante, puis en traitant le produit résultant avec une quantité appropriée de soufre, à température élevée comme indiqué ci-dessus.

Ainsi, pour préparer un dérivé de sulfures de polycarbonate renfermant du soufre pratiquement en quantité stœchiométrique, on procédera avantageusement comme suit.

Comme polycarbonate de départ, on met en oeuvre un polymère réduit comprenant des motifs de structure $-CM_z-$ tels que indiqués ci-dessus. Ce polymère est avantageusement obtenu par réaction d'un agent réducteur, plus spécialement d'un métal alcalin M ou d'un dérivé capable de libérer M dans les conditions de la réaction, sur un carbone polymère halogéné, c'est-à-dire formé de chaînes linéaires de carbone substituées par des halogènes.

Ces halogènes sont de préférences choisis parmi le fluor et le chlore.

Des polymères préférés comprennent le polychlorotrifluoroéthylène et plus spécialement le PTFE.

Le métal alcalin est constitué de préférence par du lithium, du potassium ou du sodium.

La réaction de réduction est réalisée de préférence à température ambiante ou à une température voisine de l'ambiante et en milieu solvant organique.

Des solvants organiques appropriés correspondent à des milieux fortement donneurs et comprennent le tétrahydrofur (THF), le diméthylformamide (DMF), le tétraméthyléthylène diamine (TMEDA), ses homologues et/ou les mélanges de TMEDA, ou de ses homologues, avec des solvants de type aromatique tel que le benzène ou le toluène.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, le milieu réactionnel renferme une quantité catalytique de composé polyaromatique.

De nombreux composés polyaromatiques peuvent être réduits réversiblement par les métaux alcalins en milieu



fortement donneur.

A titre d'exemples, on citera : le naphthalène, le triphénylène, le phénanthrène, le benz(a) pyrène, le pyrène, le benz(a) anthracène, le 9-10-diméthylanthracène, l'anthracène, le benz(e) pyrène, l'acénaphtylène, le fluoranthène, le pérylène.

L'utilisation d'un composé polyaromatique comme intermédiaire de réaction permet notamment d'effectuer la réaction de réduction à potentiel constant et d'en contrôler l'achèvement, la solution réactionnelle renfermant ce composé se décolorant après consommation du métal alcalin.

Ainsi, la réduction, par exemple du naphthalène et solution dans le THF par le lithium donne naissance à un radical anion de couleur verte ; celle de la benzophénone par des quantités croissantes de lithium conduit successivement au radical anion (bleu) puis au di-anion (rouge).

Le taux d'insertion, \underline{z} , dans les motifs de structure $-(CM_z)-$ est fonction de la quantité de métal alcalin introduite et du couple rédox utilisé.

La quantité de métal alcalin doit permettre au moins d'atteindre la stoechiométrie désirée.

On utilise généralement un excès pour atteindre la stoechiométrie limite.

Le composé polyaromatique est avantageusement mis en oeuvre à raison de 0,1 à 50 % molaire de préférence de l'ordre de 1 à 10 % molaire par motif polymère.

Par exemple, la réduction de PTFE par le naphthalène-lithium en excès conduit à un taux d'insertion limite de l'ordre de 25 %.

On considère que la réaction de réduction conduit à une duplication des chaînes de carbone avec arrangement des atomes de carbone sous forme de cycles aromatiques.

Le polymère réduit obtenu est ensuite soumis à l'action du soufre, ou d'un dérivé capable de libérer le soufre, tels les polysulfures organiques ou alcalins ou encore des halogénures de soufre.

Cette étape d'oxydation est également réalisée à température ambiante et conduit à une fixation de l'ordre de



10 à 25 % en poids de soufre environ.

Pour obtenir une sulfuration plus poussée, on soumet le polymère oxydé à l'action d'un agent de sulfuration tel que indiqué ci-dessus, en opérant à température plus élevée, 5 avantageusement de l'ordre de 150 à 200°C.

La réaction de sulfuration à température élevée est avantageusement réalisée en présence d'un catalyseur, plus spécialement d'un catalyseur de vulcanisation tel que le disulfure de diméthyl (ou diéthyl) thiuram ou le dithiocarbamate de 10 zinc et d'une manière générale tous les composés facilitant la réaction de liaisons carbone-soufre.

Après la sulfuration, il est avantageux d'éliminer par lavage les sous-produits formés. Ces sous-produits sont essentiellement constitués par des halogénures de métaux alcalins 15 formés lors de la réduction de polymère halogéné.

On peut, en outre, utiliser un agent permettant de complexer des sous-produits et/ou le métal alcalin en excès.

Les produits sulfurés ainsi purifiés sont séchés sous vide à des températures de l'ordre de 200°C environ.

20 Selon une variante du procédé de l'invention, on réalise l'insertion de R dans la structure du sulfure de polycarbonate par voie électrochimique. Cette opération est réalisée selon les techniques classiques.

Dans une autre variante, le sulfure de polycarbonate 25 est mis en présence à la fois de l'ion considéré qu'on désire insérer et d'un réducteur approprié permettant de réduire la structure du polycarbonate et ce dans des conditions permettant de réaliser l'insertion désirée dans le composé carbone-soufre.

Parmi les agents réducteurs qui conviennent, on 30 citera l'hydrogène, le borohydrure de potassium, le diphenylsodium.

Selon un autre mode de réalisation, les sulfures de polycarbonate peuvent être obtenus par broyage d'un polymère fluoré en présence d'un métal alcalin ou d'un élément de 35 transition dans un liquide inerte, puis à effectuer le sulfuration du produit obtenu par réaction avec du soufre ou un dérivé capable de libérer du soufre.

Selon des modes de réalisation préférés, le polymère



utilisé est un poly(tétrafluoroéthylène) ou un poly(trifluorochloroéthylène).

La sulfuration peut s'effectuer à température ambiante et permet d'obtenir une fixation de soufre de l'ordre
5 de 10 à 25 % (en poids par rapport au poids des motifs sulfurés).

De manière à obtenir une meilleure fixation de soufre, on peut effectuer la sulfuration à température plus élevée, de l'ordre de 150 à 200°C en présence d'un agent sulfurant, par exemple un polysulfure organique, un polysulfure
10 alcalin ou encore un halogénure de soufre. Dans ces cas de sulfuration à haute température, on pourra prévoir un catalyseur de vulcanisation usuel.

Les copolymères de sulfure de polycarbonate et de polyacéthylène représentés par la formule II peuvent être obtenus
15 directement par sulfuration d'un polyacétylène ou de ses précurseurs par le soufre ou ses dérivés.

Par exemple, on pourra partir de polychlorure de vinyle et effectuer la sulfuration à température ambiante ou encore à température plus élevée de l'ordre de 200 à 300°C en
20 présence de chlorure de soufre.

Les produits selon l'invention, qu'ils se présentent sous la forme de la formule I ou de la formule II, peuvent se présenter avec une teneur très importante de soufre. Pour cela, il suffit d'effectuer une étape supplémentaire de sulfuration
25 par un halogénure de soufre, ou par du soufre natif. On peut alors obtenir des produits dans lesquels $x = 0$.

Les dérivés de l'invention, en raison, notamment de leur conductivité élevée, sont avantageusement utilisables comme matériaux d'électrodes.

30 D'une manière avantageuse, les dérivés de l'invention présentent, comme déjà indiqué, un taux de substitution élevé en soufre ainsi qu'une masse équivalente extrêmement faible.

En raison, en outre, de leur conductivité élevée, ces dérivés, aussi bien les structures hôtes que les composés
35 d'insertion, sont avantageusement utilisables dans des générateurs électrochimiques primaires et secondaires comportant des anodes contenant des métaux alcalins de type Na ou Li. Compte-tenu de leurs qualités, ces matériaux conduisent à des



performances plus élevées que celles obtenues avec les produits carbone-soufre connus jusqu'à présent.

En particulier, il est possible, en utilisant des liants de type polymère, de construire des électrodes utilisables en milieu aqueux pour la récupération sélective de métaux de transition, par exemple, dans les effluents industriels.

Les exemples qui suivent illustrent des modes de réalisation du procédé de l'invention.

EXEMPLE 1 :

10 Préparation de sulfures de polycarbonate $(R_x C S_m)_n$ dans lesquels $R = H$ et Li et $m = 0,10$.

2,010 g (20,10mM) de PTFE sont mis en suspension dans du THF et réduits par du lithium (636 mg soit 91mM) en présence de 186 mg de naphthalène. La réaction dure environ une semaine.

15 On ajoute ensuite 184 mg (5,8mM) de soufre, et après filtration, on effectue un rinçage des produits solides à l'aide de THF, puis d'acétonitrile. Afin de complexer le fluorure de lithium contenu dans le produit soufré, on ajoute 13,5 cm³ d'éthérate de trifluorure de bore $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

20 Les produits solides sont ensuite rincés à l'acétonitrile et séchés sous vide à 200°C.

Composition :

C : 55,48 % ; H : 2,26 % ; S : 15,44 % ;

F : 17,15 %

25 Li : 1,02 % ; B : 2,55 % (total : 93,80 %).

L'excès d'éthérate de trifluorure de bore peut être éliminé par lavage à l'eau.

EXEMPLE 2 :

30 Préparation de sulfures de polycarbonate $(R_x C S_m)_n$ dans lesquels $R = H$, $x = 0,055$ et $m = 0,035$ ou $R = H$, $x = 0,074$ et $m = 0,08$.

2,100 g (21 mM) de PTFE sont mis en suspension dans du THF et réduits par 3,656 g (93,7 mM) de potassium en présence de 363 g de naphthalène et d'un complexant sélectif du potassium, 35 le dicyclohexyl-18-crown 6 (626 mg). La réaction dure environ 15 jours. 1,616 g (50,5 mM) de soufre sont ajoutés à la suspension ; les produits solides sont ensuite filtrés, lavés au THF puis à l'acétonitrile et séchés.



Une aliquote du produit précédent (3,15 g) est mélangée à 725 mg de soufre et portée à 170°C dans un récipient hermétique. Après réaction (15h), ce produit est rincé à l'eau distillée puis traité sous vide à 200°C.

5 Composition :

C : 44,93 % ; H : 2,06 % ; S : 42,63 % ;

K : 2,74 % ; F : 3,26 % (total : 95,64 %)

IR : 2930 - 2850 - 1630 - 1450 - 1360 - 1240 - 1140 - 1090 -
1050 - 290 - 620.

10 Une autre aliquote (3,00 g) est lavée à l'eau distillée, puis à l'acétone et traitée sous vide à 200°C.

Composition :

C : 60,66 % ; H : 3,76 % ; S : 13,03 % ;

F : 6,26 % ; K : 2,95 % (total : 86,66 %).

15 EXEMPLE 3 :

Préparation de polysulfure de carbone dans lesquelles

$\underline{R} = \text{H}$, $\underline{x} = 0,19$ et $\underline{m} = 0,89$.

1,010 g (10,1 mm) de PTFE en suspension dans du THF sont réduits par 1,652 g (42,4 mm) de potassium en présence de

20 200 mg de naphthalène. Après réaction (15 jours), 711 mg (22,2 mm) de soufre et de disulfure de diméthylthiuram sont ajoutés à la solution. Après plusieurs jours de réaction, les produits solides sont séparés, mélangés à 646 mg de soufre (20,2 mm) et portés durant 15 h à 200°C dans un récipient
25 hermétique.

Les produits obtenus sont rincés à l'eau distillée puis à l'acétone et traités sous vide à 200°C.

Composition :

C : 27,61 % ; H : 0,44 % K : 1,04 %

30 F : 5,27 % S : 64,70 % (total 99,06 %).

IR : 3400-3100 (?) - 2900 (?) - 2320-1640-1500-1340 cm^{-1} .

EXEMPLE 4 :

Etude du comportement électrochimique du polymère de l'exemple 3.

35 On utilise la cellule à électrolyte solide suivante

- $\text{Li}/(\text{POE})_8$, $\text{LiClO}_4/\text{CH}_{0,19}\text{CS}_{0,89}\text{n}$

POE représentant un motif poly(oxyde d'éthylène).



On opère à 85°C.

Comme le montre la courbe représentée sur la figure unique on obtient en voltamétrie cyclique une courbe parfaitement stable au cours de cycles successifs.

La tension d'abandon du système (2,33 V) est très voisine de la tension $e(i=0)$ observée au balayage retour (produit réoxydé). Cette tension est légèrement inférieure à celle du couple $\text{Li}_2\text{S}/\text{S}$:

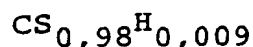
$$e = 2,48 \cdot \text{V (vsLi/Li}^+) \text{}$$

10 EXEMPLE 5 :

Utilisation du matériau de l'exemple 3 pour récupérer Ag - 0,5 g du matériau préparé selon l'exemple 3 est mélangé avec 0,2 ml d'une suspension de PTFE pour constituer une électrode par pressage sur une grille d'acier inoxydable. Un courant de 10 mA est imposé entre cette électrode et une contre-électrode de graphite immergée dans une solution 10^{-3}M d' Ag^+ . Ce courant est imposé pendant 15h. La concentration résiduelle d' Ag^+ dans la solution est alors inférieure à 10^{-5} moles/litre.

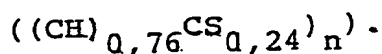
20 EXEMPLE 6 :

Elaboration d'un dérivé du type R_xCS_m , 2 g de polytrifluorochloroéthylène PTFCE et 0,53 g de lithium sont broyés en présence de 20 cc d'hexane dans un broyeur à billes pendant 45 mm. Le produit de réaction, filtré et séché sous argon est mélangé à 1,1 g de soufre puis chauffé en ampoule scellée à 250°C. Le produit final est lavé à l'eau pour éliminer les sels alcalins. Le produit obtenu répond à la formule suivante :



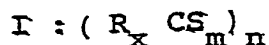
30 EXEMPLE 7 :

Elaboration d'un copolymère de formule II par sulfuration de poly(acétylène) , 1 g de polyacétylène est traité à 220°C par 1,3 g de vapeur de monochlorure de soufre. Le produit obtenu correspond à la formule :



REVENDICATIONS

- 1- Dérivés de sulfures de polycarbonate, caractérisés en ce qu'ils comprennent des motifs de formule :



5

dans laquelle :

- R représente H, un métal alcalin, notamment Li, Na, K, un élément de transition tel que Ag, Zn, Cu, Co ou analogue
- x correspond au taux d'insertion de R dans la structure carbone-soufre, et présente une valeur de 0 à m/valence du métal (ces valeurs étant incluses) ;
- m représente le taux de substitution en soufre avec $0 < m \leq 1$, et
- n représente le nombre de motifs présents dans la chaîne polymère carbonée.

15

- 2- Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un métal alcalin tel que Li ou Na.

20

- 3- Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un métal de transition tel que Ag, Cu, Zn, Co ou analogue.

- 4- Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que $\underline{x} = 0$.

25

- 5- Procédé de préparation de dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir du soufre, ou un dérivé capable de libérer du soufre, avec un polycarbonate réduit formé de chaînes de carbone linéaire comprenant des motifs de structure $-(CM_z)-$ dans laquelle M représente un métal alcalin et z le taux d'insertion du métal alcalin sur la chaîne carbonée.

30

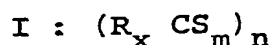
- 6- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise un excès de soufre par rapport à la stoechiométrie et qu'on effectue la réaction à des températures allant jusqu'à environ 350°C, de préférence de l'ordre de 150 à 200°C, et en présence d'un catalyseur.

35

- 7- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on opère à des températures inférieures à environ 120°C, éventuellement en l'absence de catalyseur.

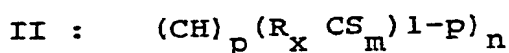


- 8- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on soumet tout d'abord le polymère réduit à une étape de réoxydation sous l'action d'une quantité de soufre inférieure à la stœchiométrie, en opérant à une température voisine de l'ambiante, puis qu'on traite le produit résultant avec du soufre à une température plus élevée pouvant aller jusqu'à 350°C, de préférence de 150 à 200°C.
- 9- Electrodes utilisables dans des générateurs électrochimiques primaires ou secondaires, caractérisées en ce qu'elles comprennent un dérivé de sulfure de polycarbonate selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et un liant, par exemple de type polymère.
- 10- Application des électrodes, selon la revendication 9, élaborées à partir d'un dérivé de sulfure de polycarbonate dans lequel $\underline{x} = 0$, pour la récupération sélective de métaux de transition, en particulier, dans les effluents industriels.
- 11- Dérivés sulfurés de carbone linéaire, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous la forme d'un copolymère de polyacétylène et d'un sulfure de polycarbonate linéaire substitué représenté par la formule (I):



dans laquelle :

- \underline{R} représente H, un métal alcalin ou un élément de transition
- \underline{x} représente le taux d'insertion de R dans la structure du polycarbonate linéaire et est compris entre 0 et $m/\text{valence du métal}$, ces valeurs étant incluses;
- \underline{m} représente le taux de substitution en soufre et est compris entre 0 et 1 avec $0 < m \leq 1$, se présentant sous la formule II

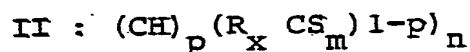


formule dans laquelle R, x, m, ont la même signification que dans la formule I, p est compris entre 0 -non inclus- et 1, et

- \underline{n} représente le nombre de motifs dans la chaîne.
- 12- Dérivés selon la revendication 11, caractérisés en ce que \underline{R} est un métal alcalin choisi parmi le lithium et le sodium.



- 12- Procédé de préparation de dérivés sulfurés de carbone linéaire représentés par la formule II :

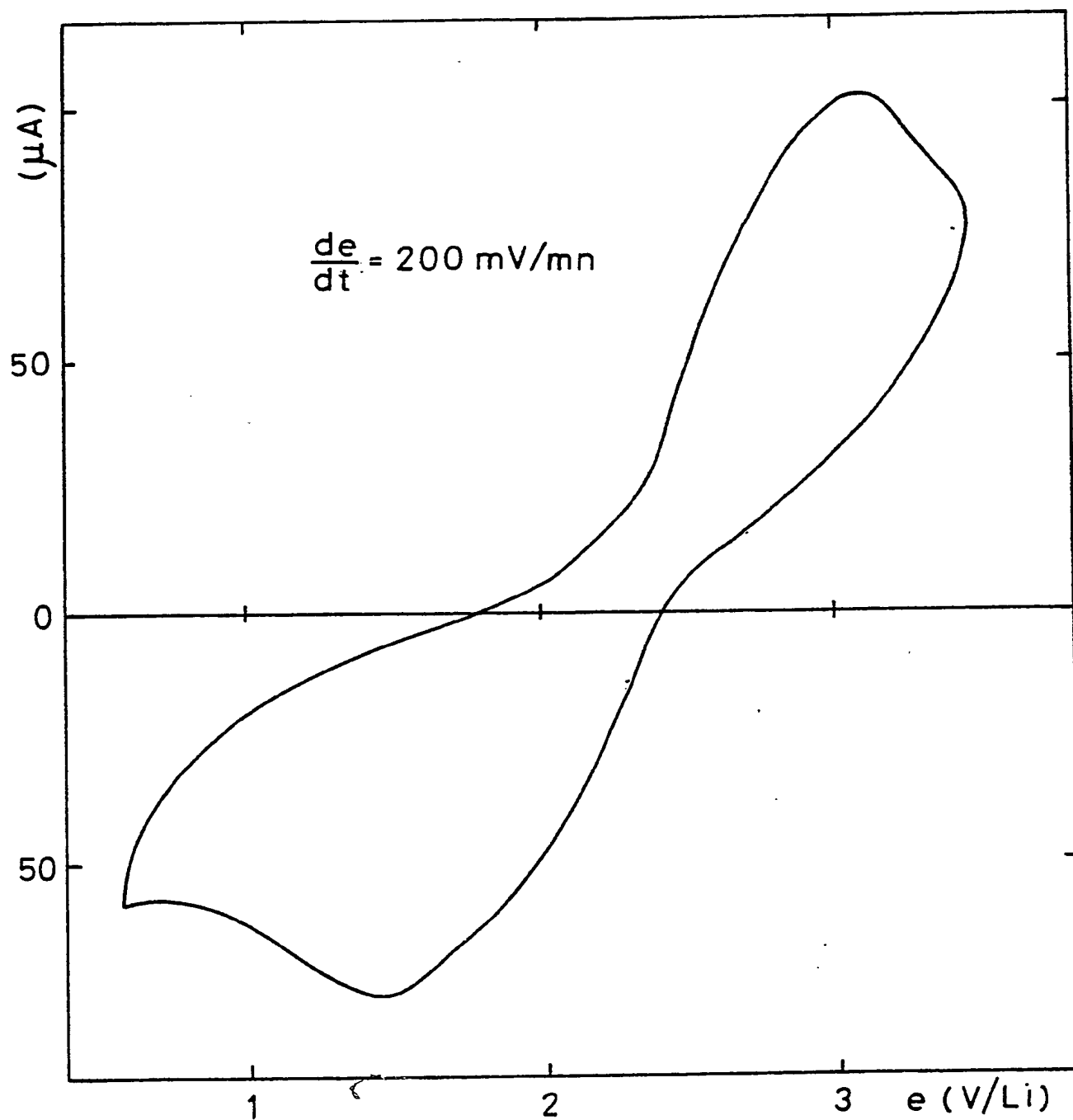


dans laquelle :

- 5 -R représente H, un métal alcalin ou un élément de transition
 -x représente le taux d'insertion de R dans la structure du polycarbonate linéaire et est compris entre 0 m/valence du métal, ces valeurs étant incluses ;
10 -m représente le taux de substitution en soufre et est compris entre 0 et 1, avec $0 < m \leq 1$
 -p est compris entre 0 -non inclus- et 1
 -n représente le nombre de motifs dans la chaîne, caracté-
15 risé en ce qu'il comporte une étape de sulfuration, par le soufre ou un de ses dérivés, d'un polyacétylène ou de ses précurseurs.
- 14- Procédé de préparation de dérivés sulfurés de carbone linéaire représentés par la formule I : $(\text{R}_x \text{CS}_m)_n$, caracté-
20 risé en ce qu'il comporte une étape de broyage d'un polymère fluoré en présence d'un métal alcalin ou d'un élément de transition dans un liquide inerte.
- 15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de sulfuration du produit obtenu par réaction avec du soufre ou un dérivé capable de libérer
25 du soufre.



1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 84/00202

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ : C 08 F 8/34		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 08 F 8	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	US, A, 3660362 (R. L. SMITH) 02 May 1972, see claim 1	1
A	FR, A, 2011812 (N. V. OCTROOIEN MAATSCHAPPIJ 'ACTIVIT') 13 March 1970, see claim 1	1
A	BE, A, 445952 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI) 31 July 1942, see abstract, point 1	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹		Date of Mailing of this International Search Report ²
06 December 1984 (06.12.84)		28 January 1985 (28.01.85)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ²⁰
European Patent Office		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 84/00202

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ³		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : C 08 F 8/34		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁴		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴ :	C 08 F 8	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ^{1,6}		
Catégorie ⁶	Identification des documents cités, ^{1,6} avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
A	US, A, 3660362 (R.L. SMITH) 2 mai 1972, voir revendication 1 --	1
A	FR, A, 2011812 (N.V. OCTROOIEN MAATSCHAPPIJ "ACTIVIT") 13 mars 1970, voir revendication 1 --	1
A	BE, A, 445952 (AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI) 31 juillet 1942, voir résumé, point 1 -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹ Catégories spéciales de documents cités: ^{1,9}</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ¹	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ²	
6 décembre 1984	28 JAN. 1985	
Administration chargée de la recherche internationale ¹	Signature du fonctionnaire autorisé ²⁰	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	G.L.M. Kuydenberg	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)